

가중 모멘트 법에 의한 축방향 분산 모델의 해석에 관한 연구

유원석* · 임일웅†

승실대학교 화학공학과

*대림산업주식회사

(1994년 9월 15일 접수, 1995년 3월 2일 채택)

A Study on the Analysis of Axial Dispersion Model by the Weighted-Moment Method

Won-Suk You* and Il-Woong Lim†

Department of Chemical Engineering, Soong-Sil University

*Daelim Industrial Co., Ltd.

(Received 15 September 1994; accepted 2 March 1995)

요 약

세라믹 구로 충전시킨 수직 충전층을 흐르는 액상의 역혼합 현상을 두 지점 응답법에 의한 축방향 분산모델을 적용시켜 해석하고 가중 모멘트 법으로 모델 파라미터를 결정하는 방법을 모멘트 법과 비교 검토하였다. 적합도가 높은 모델 파라미터를 결정하기 위하여 응답곡선의 꼬리부분은 지수 붕괴함수로 근사시켰고, 가중 모멘트 법에서는 Laplace 매개변수 s 의 범위를 변화시키면서 선형회귀법을 이용하여 모델 파라미터를 결정하였다. 여기서 결정된 모델 파라미터의 적합도는 이 모델 파라미터를 사용하여 산출한 가상응답곡선과 실제 실험에서 얻은 응답곡선을 비교함으로써 검증하였다. 적절한 범위 내의 Laplace 매개변수를 사용하였을 경우, 가중 모멘트 법으로 구한 모델 파라미터가 모멘트 법으로 구한 것보다 적합도가 훨씬 높게 나타났다.

Abstract—The weighted-moment method for the parameter evaluation of the axial dispersion model was investigated with tracer response curves obtained at two points of a liquid phase flowing through a cylindrical vertical column packed with ceramic spheres. The long tail of response curves was approximated by the exponential decay function in order to obtain model parameters of better fitness. The weighted-moment method was performed through the linear regression method applied with different ranges of Laplace parameter. The fitness of model parameters evaluated by each method was determined by comparing the hypothetical response curve obtained from the evaluated model parameters with the actual response curve obtained experimentally. The weighted-moment method performed with appropriate range of Laplace parameter had provided more reliable model parameters than those obtained from the moment method.

1. 서 론

일반적으로 물질전달 및 화학반응 장치로 사용되고 있는 기포탑이나 충전층과 같은 다상 접촉장치(multi-

phase contactor) 내의 비 이상성 흐름(non-ideal flow)은 이들 장치의 분리 효율이나 반응 전환율에 영향을 미치게 되므로 이러한 장치를 설계하거나 조작할 때 반드시 고려되어야 하는 중요한 요소이다.

채널링(channelling), 역흐름(back flow), 역혼합(back-mixing) 등으로 분류되는 유체의 비 이상성 흐름의 특성에 관한 연구에는 축방향 분산 모델(axial dispersion model)이 그 해석의 간편함과 우수한 적합도 때문에 널리 활용되고 있다[1, 2].

축방향 분산 모델의 해석에서는 많은 연구가 임펄스(impulse) 주입을 가정하여 진행되어 왔으나 실제로 추적자를 임펄스 형태, 즉 Dirac- δ 함수의 형태로 주입하기란 거의 불가능하다. 그래서 임펄스 형태로 추적자를 주입하지 않더라도 후방의 두 지점에서 추적자의 농도 변화를 측정할 수 있다면 불완전한 임펄스 형태로 추적자를 주입해도 된다는 Aris[3]의 발표가 있는 이후 두 지점 응답 방법(two-point response method)이 실험을 통한 축방향 분산 모델의 해석 방법으로 개발되어 널리 활용되고 있다.

또한 유체의 흐름 중에 발생하는 우회(by-pass)나 사역(dead zone) 및 추적자와 충전물 간의 흡, 탈착 등에 기인하여 일어나는 것으로 추정되는 테일링(tailing) 현상은 모멘트를 계산할 때 추적자 농도 분포 곡선의 꼬리 부분에서 그 값이 무겁게 가중되어 모델 파라미터(model parameter)에 심각한 오차를 유발할 수 있기 때문에 이에 대한 보정이 필요하다[4].

이러한 꼬리 부분이 미치는 영향을 보정하면서 모델 파라미터를 결정하는 방법으로서 전달함수 법(transfer function method)과 가중 모멘트 법(weighted moment method) 등이 알려져 있다[4-7].

이 중 가중 모멘트 법은 Laplace 변환시킨 모멘트를 이용하여 다상 접촉장치 내에서 발생되는 테일링 현상이 미치는 영향을 제거하므로써 효과적으로 축방향 분산 모델을 해석하는 방법이다. 이 방법에 관한 연구로는 ϕ stergaard와 Michelsen[7]이 Laplace 매개변수 s 값의 변화가 모델 파라미터의 결정에 미치는 영향과 τs 구간의 변화에 따른 noise 함수의 영향에 관하여 발표한 바 있으며, Anderssen과 White[6]는 가중 모멘트 차수 변화에 따른 τs 의 적정 적용영역과 다른 모델에 대한 가중 모멘트 법의 적용 가능성에 관하여 발표한 바 있다.

본 연구에서는 KCl을 추적자로 하고, 물을 모액으로 하여 추적자 주입 후방 두 지점에서 얻은 추적자의 농도-시간 응답곡선을 해석할 때 꼬리부분을 지수 붕괴함수(exponential decay function)로 근사시키기 시작하는 절단점을 변화시키고, 또한 가중 모멘트를 계산할 때 사용하는 Laplace 매개변수 s 값의 범위를 변화시키면서 모델을 해석하되 장치 내의 비 이상성 흐름을 가장 잘 나타내는 모델 파라미터를 결정하는 방안에 관하여 연구하였다.

2. 이론적 고찰

2-1. 축방향 분산 모델

Langmuir에 의해 처음 제시된 축방향 분산 모델(axial dispersion model)은 장치 내에서 일어나는 유체의 역 혼합(backmixing) 특성을 단일 파라미터인 Peclet 수만으로 나타낼 수 있는 해석의 간편함과 실측치와 잘 부합된다는 장점 때문에 이상적 흐름 형태인 plug-flow로부터 벗어나는 정도가 심하지 않은 비 이상성 흐름을 해석하는 데에는 이 모델이 주로 사용되고 있으며, Danckwerts[9]이래로 이 모델의 수학적 해석 방법에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.

유체가 흐르고 있는 장치의 단면 전체에 걸쳐 속도 구배(velocity gradient)와 농도 구배(concentration gradient)가 없고, 축 방향으로만 역혼합에 의한 비 이상성 흐름이 발생하며, 이 때의 분산은 Fick의 확산 법칙을 따르고 분산계수 D_a 는 일정하다는 가정하에 화학 반응이 일어나지 않는 흐름계의 경우 축방향 분산 모델의 기본적인 물질 수지식은 다음과 같이 나타난다.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

또한 무차원 변수 $z (=x/L)$ 와 공간시간(space time) $\tau (L/u)$ 및 Peclet $P (uL/D_a)$ 를 사용하면 (1)식은 다음과 같이 변형된다.

$$\tau \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2)$$

2-2. 두 지점 응답방법에 의한 축방향 분산 모델의 해석

장치 입구에 불완전한 임펄스 형태로 추적자를 주입하여 추적자 주입 후방 두 지점에서 추적자 농도-시간 분포곡선을 얻고 이들 응답 곡선을 해석하므로써 축방향 분산 모델의 파라미터인 Peclet 수를 실험적으로 결정하는 방법으로는 모멘트 법(moment method), 전달함수 법(transfer function method) 및 가중 모멘트 법(weighted moment method) 등이 개발되어 활용되고 있다.

추적자의 농도-시간 분포곡선들 간의 관계는 응답 곡선의 분포중심인 1차 모멘트(first moment : \bar{t})와 응답 곡선이 분포의 중심점으로부터 퍼진 정도를 나타내는 분포분산(variance of distribution)인 2차 모멘트(second moment : σ^2)를 이용하여 해석하며, 이 때 사용되는 모멘트들은 각각 다음과 같이 정의된다.

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} tC(t)dt$$

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 C(t)dt \quad (3)$$

여기서 $C(t)$ 는 다음과 같이 정의되는 정규화 농도-시간 분포함수(normalized concentration-time distribution function)이다.

$$C(t) = c(t) / \int_0^{\infty} c(t)dt \quad (4)$$

2-2-1. 모멘트 법

장치 입구에 불완전한 임펄스 함수 형태로 추적자를 주입한 후 장치 후방 두 지점에서 얻은 농도-시간 분포곡선을 해석하여 구한 1차 및 2차 모멘트와 모델 파라미터간의 관계는 (2)식을 Laplace 변환시켜 얻은 (5)식에 초기 조건과 경계 조건을 적용시켜 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\frac{1}{P} \frac{d^2 \bar{c}}{dz^2} - \frac{d\bar{c}}{dz} - \tau s \bar{c} = 0 \quad (5)$$

$$\text{I.C.: } \bar{c} = 0 \text{ at } t = 0$$

$$\text{B.C.(1): } \bar{c}_m = \bar{c}_{z \rightarrow 0+} - \frac{1}{P} \left(\frac{d\bar{c}}{dz} \right)_{z \rightarrow 0+} \quad (6)$$

$$\propto (2): \bar{c}_{z \rightarrow 0+} = \text{finite}$$

여기서 $\bar{c} = \int_0^{\infty} c(t, z)e^{-st}dt$ 이다.

$$\bar{c}(z) = \bar{c}_m \left(\frac{2}{1+\beta} \right) \exp \left[\frac{P}{2} (1-\beta)z \right]$$

$$G(s) = \frac{C_2(s)}{C_1(s)} = \exp \left[\frac{P}{2} (1-\beta) \right] \quad (7)$$

$$\bar{t}_2 - \bar{t}_1 = - \frac{d \ln G(s)}{ds} \Big|_{s=0} = \tau$$

$$\sigma_2^2 - \sigma_1^2 = \frac{d \ln G(s)}{ds} \Big|_{s=0} = \tau^2 \frac{2}{P} \quad (8)$$

여기서 $G(s)$ 는 측정구간에 대한 전달함수, $\beta = \sqrt{1+4\tau s/P}$, \bar{t}_1 와 σ_1^2 은 제 1응답지점에 대한 1차 및 2차 모멘트이고, \bar{t}_2 와 σ_2^2 은 제 2응답지점에 대한 1차 및 2차 모멘트이다.

2-2-2. 가중 모멘트 법

모멘트 법에서 1차 모멘트와 2차 모멘트를 계산할 때 t 가 큰 값을 갖는 꼬리부분이 지나치게 가중되어 모델 파라미터 결정에 많은 오차를 유발시키는 문제점을 해결하기 위하여 가중 모멘트를 적용시켜 측 방향 분산 모델을 해석하는 가중 모멘트 법이 연구되었다[9].

이 때 이용되는 가중 1차 모멘트[weighted first-mo-

ment: $\bar{t}(s)$]와 실험을 통해서 얻어지는 장치 내 측정 구간의 전달함수 $F(s)$ 간의 관계는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\bar{t}(s) = \int_0^{\infty} tC(t)e^{-st}dt / \int_0^{\infty} C(t)e^{-st}dt$$

$$F(s) = \frac{C_2(s)}{C_1(s)} = \int_0^{\infty} C_2(t)e^{-st}dt / \int_0^{\infty} C_{1(t)}e^{-st}dt$$

$$\bar{t}(s)_2 - \bar{t}(s)_1 = - \frac{F'(s)}{F(s)} \quad (9)$$

또한 실험계가 측방향 분산 모델의 적용을 받는다면 실험에서 얻은 전달함수 $F(s)$ 와 측방향 분산 모델상의 전달함수 $G(s)$ 는 같아야 한다. 따라서

$$F(s) = \exp \left[\frac{P}{2} (1 - \sqrt{1+4\tau s/P}) \right] \quad (10)$$

이 성립되어야 하며, (10)식을 (9)식에 대입하여 가중 1차 모멘트와 모델 파라미터간의 관계식을 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\bar{t}(s)_2 - \bar{t}(s)_1 = \tau / \sqrt{1+4\tau s/P} \quad (11)$$

(11)식을 아래와 같이 다시 변형시키고 선형 회귀법(linear regression)을 사용하여 τ 와 P 값을 구할 수 있다.

$$[\bar{t}(s)_2 - \bar{t}(s)_1]^{-2} = \frac{4}{\tau P} s + \frac{1}{\tau^2} \quad (12)$$

여기서도 응답곡선의 각 부분에 가중치가 균등하게 적용될 수 있는 적절한 Laplace 매개변수 s 값을 선택하여야 정확한 모델 파라미터를 구할 수 있다.

2-3. 모델 파라미터의 검증

두 지점에서 얻은 응답곡선 간에는 합성적분이 성립됨을 이용해서 첫번째 응답곡선과 측정구간의 전달함수에 측방향 분산모델의 파라미터 값을 적용시켜 가상 응답곡선을 구하고, 이를 실험을 통하여 얻은 두번째 응답곡선과 비교해 봄으로써 응답곡선을 여러 가지 방법으로 해석하여 구한 모델 파라미터의 적합도를 정량적으로 검증할 수 있다.

측정지점 두 곳에서의 응답곡선들과 전달함수 $G(s)$ 간의 관계는 다음과 같다.

$$C_2(s) = C_1(s) \cdot G(s) \quad (13)$$

그러므로 제 1응답곡선 데이터와 전달함수 $G(s)$ 의 역변환 $G(t)$ 를 합성적분에 대입하므로써 측방향 분산 모델이 잘 적용되는 계의 제 2측정지점에 나타날 것으로 추정되는 가상응답곡선 $C_2'(t)$ 를 구할 수 있다.

$$C_2'(t) = \int_0^t C_1(\lambda) G(t-\lambda) d\lambda \\ = \int_0^t C_1(\lambda) \left\{ \frac{\tau P}{4\pi(t-\lambda)^3} \right\}^{1/2} \\ \exp \left\{ \frac{P}{4} \left(2 - \frac{t-\lambda}{\tau} - \frac{\tau}{t-\lambda} \right) \right\} d\lambda \quad (14)$$

제 2응답곡선이 나타나는 모든 시간 영역에 대하여 계산된 $C_2'(t_i)$ 와 실험에서 얻은 실제 응답곡선, $C_2(t_i)$ 를 모든 실험점에 대하여 1 대 1로 대응시키므로써 얻어진 모델 파라미터 P값의 적합도를 검증할 수 있다.

3. 실험

본 실험에 사용된 수직 칼럼(column)은 내경 9 cm, 길이 170 cm의 투명 아크릴 튜브로 제작되었고, 칼럼에는 축방향으로 85 cm 간격으로 설치된 두 개의 삼입구에는 각각 전도도계(AMEL-134 model)와 스트립차트 기록계(strip chart recorder)(AMEL-868 model)로 연결된 2개의 전도도 셀을 부착하여 장치 내 특정 단면을 통과하는 추적자의 농도를 측정할 수 있도록 하였다. 또한 충전층 상부에 샤워형 분산장치(shower type distributor)를 설치하여 모액과 추적자 용액이 실험장치 내 단면 전체에 고르게 분포되도록 하였고, 액체 분산장치에 연결된 추적자 주입선 상에는 타이머와 연결시킨 솔레노이드 밸브(solenoid valve)를 설치하여 추적자의 주입량과 주입시간을 조절할 수 있도록 했으며, 모액 주입선 상에는 로타미터(rotameter)와 OMEGA FP-5100 흐름 센서(flow sensor)를 설치하여 유속을 측정하였다.

칼럼을 충전시킨 충전물로는 직경 5 mm, 7 mm 및 9 mm의 세라믹 구(ceramic sphere)를 동일 중량비로 혼합하여 사용하였고, 유체의 흐름은 물을 모액으로, 0.5-N KCl 수용액을 추적자로 사용한 단일상으로 하였으며, 그 밖에 본 연구에서 채택한 실험조건을 Table 1에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 추적자 응답곡선의 해석

일반적으로 충전층에서 펄스 형태로 주입된 추적자의 응답곡선에는 반정체 영역(semi-stagnant zone) 등으로 인하여 테일링(tailing) 현상이 나타난다. 모델 파라미터를 결정하는 데 있어서 이런 꼬리현상으로 인하여 발생하는 오차를 감소시키기 위하여 본 연구에서는 응답곡선의 특징지점 이후의 추적자 농도는 (15)식으로 정의된 지수붕괴함수로 근사시켰다[10].

Table 1. Experimental conditions

Experimental conditions	Experimental serial No.			
	100	200	300	400
Vol. flow rate of water(LPM)	7.2	5.7	4.3	3.0
Length of test section(cm)	84			
Space time of test section(sec)	17.9	22.5	29.9	42.4
Distribution of packing sizes	5 mm : 7 mm : 9 mm = 1 : 1 : 1 (by wt.)			
Bed voidage	0.401			

$$h(t) = h_0 \exp[-w(t-t_0)] \quad (15)$$

여기서 t_0 는 절단점에 해당하는 시간이고, h_0 는 그 때의 추적자 농도 기록계 눈금이다. w 는 붕괴인자(decay factor)로 절단점을 전후로한 응답곡선 실험치 5개를 사용한 최소자승법으로 구하였다.

또한 추적자의 정규화 농도 $C(t_i)$ 는 다음과 같이 구하였다.

$$C(t_i) = \frac{c(t_i)}{\int_0^\infty c(t) dt} = \frac{h(t_i)}{\int_0^\infty h(t) dt} \\ \int_0^\infty h(t) dt = \sum_0^{t_0} h(t_i) \Delta t + \int_0^\infty h_0 \exp[-w(t-t_0)] dt \\ = \sum_0^{t_0} h(t_i) \Delta t + \frac{h_0}{w} \quad (16)$$

4-2. 가중 모멘트 법에 의한 모델 파라미터

정규화 응답곡선 $C_1(t_i)$ 와 $C_2(t_i)$ 를 이용하여 가중 1차 모멘트 $\bar{t}_1(s)$ 를 구할 때 사용하는 Laplace 매개변수 s 값이 어떤 영향을 미치는가 알아보기 위하여 일차적으로 $2 \leq \tau s \leq 5$ 범위[11]에 해당하는 s 값을 0.005의 간격으로 취하여 선형회귀법을 실행하였고, 가중 모멘트 계산에 필요한 정적분은 (17)식을 사용하였다.

$$\int_0^\infty C(t) e^{-st} dt = \sum_0^{t_0} C(t_i) e^{-st} \Delta t + c_0 e^{-st} / (w+s) \\ \int_0^\infty t C(t) e^{-st} dt = \sum_0^{t_0} t_i C(t_i) e^{-st} \Delta t + \frac{C_0 e^{-st}}{w+s} \left(t_0 + \frac{1}{w+s} \right) \quad (17)$$

이와 같이 계산한 $\bar{t}(s)$ 값들을 이용하여 s 를 횡축으로 $[\bar{t}_2(s) - \bar{t}_1(s)]^{-2}$ 를 종축으로 plotting한 결과를 Fig. 1에 나타냈으며, 이렇게 얻어진 직선의 기울기와 절편으로부터 공간시간 τ 와 Peclet 수 P 를 구하였다. 또한 Fig. 1을 살펴보면 비교적 선형성이 잘 나타났으나, s 값이 작은

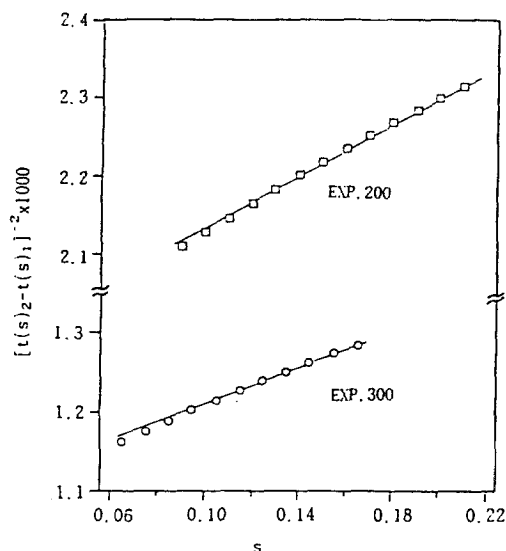


Fig. 1. Evaluation of model parameter for EXP.200 & EXP.300 by weighted moment method($2 \leq \tau s \leq 5$).

영역에서는 직선으로부터 다소 벗어남을 보였다. 이는 응답곡선에 곱해지는 가중함수(weighted function)가 t 값이 큰 꼬리부분이나 s 값이 작은 영역에서 그 효과가 약해지기 때문에 선형성이 다소 나쁘게 나타나는 것으로 사료된다.

4-3. Laplace 매개변수 s 가 모델 파라미터에 미치는 영향

가중 모멘트 법은 가중인자(weighting factor)로서 $\exp(-st)$ 항이 작용하므로 적절한 s 값의 영역을 구하는 것이 축방향 분산모델의 신뢰도 높은 모델 파라미터를 결정하기 위한 선결 과제이다.

이에 본 연구에서는 $1 \leq \tau s \leq 2$, $2 \leq \tau s \leq 3$, $3 \leq \tau s \leq 4$, $4 \leq \tau s \leq 5$, $5 \leq \tau s \leq 6$ 및 $6 \leq \tau s \leq 7$ 으로 s 값의 적용 구간을 보다 세분하여[6] 모델 파라미터를 구한 결과를 Table

2에 나타내었다.

Table 2를 살펴보면 s 값의 범위가 커질수록 공간시간, τ 는 조금씩 줄어 들었고, Peclet 수는 점차 증가하였다. 이는 s 값이 커질수록 가중함수의 영향이 줄어들게 되어 제 1응답곡선 보다 꼬리가 길게 나타나는 제 2응답곡선에 보다 큰 영향을 미치므로써 가중 모멘트의 차로써 결정되는 τ 값은 줄어드는 결과를 가져오고, 또한 가중함수 $\exp(-st)$ 의 영향이 크게 작용되어 t 가 큰 값을 갖는 응답곡선의 꼬리부분의 비중이 상대적으로 낮아짐으로 인해 분산이 보다 적게 발생한 경우에 해당하는 큰 P 값을 나타내는 것으로 사료된다.

4-4. 합성적분으로 구한 가상 응답곡선

제 1 및 제 2응답곡선간에는 합성적분 관계가 성립되므로 제 1응답곡선이 축방향 분산 모델의 적용을 받는 실험체를 통과하여 제 2측정지점에 이르러서 나타나게 될 가상적인 응답곡선(hypothetical response curve) $C_2'(t)$ 을 다음 식에 의해 구하였다.

$$C_2'(t_i) = \sum_0^{t_0} C_1(\lambda_r) \left\{ \frac{\tau P}{4\pi(t_i - \lambda_r)^3} \right\}^{1/2} \exp \left\{ \frac{P}{4} \left(2 - \frac{t_i - \lambda_r}{\tau} - \frac{\tau}{t_i - \lambda_r} \right) \right\} \Delta \lambda$$

$$C_2'(t_i) = \sum_0^{t_0} C_1(\lambda_r) \left\{ \frac{\tau P}{4\pi(t_i - \lambda_r)^3} \right\}^{1/2} \exp \left\{ \frac{P}{4} \left(2 - \frac{t_i - \lambda_r}{\tau} - \frac{\tau}{t_i - \lambda_r} \right) \right\} \Delta \lambda$$

$$+ \sum_0^{t_0} C_0 \exp[-w(\lambda_r - t_0)] G(t_i - \lambda_r) \Delta \lambda \quad (18)$$

4-5. 응답곡선 꼬리부분에 대한 지수붕괴함수의 적정 적용지점

응답곡선에서 지수붕괴함수의 적용지점을 달리하거나 Laplace 매개변수 s 의 범위를 달리하면서 가중 모멘트 법으로 구한 모델 파라미터 각각에 대한 적합도는

Table 2. Effect of range of Laplace parameter s on the model parameter evaluated by the weighted moment method

Range of τs	100		200		300		400	
	τ	P	τ	P	τ	P	τ	P
0*	19.19	43.02	22.93	62.54	30.81	68.5	43.91	59.75
1-2	19.32	69.41	22.82	82.14	30.61	85.53	43.66	83.50
2-3	19.14	83.19	22.69	94.65	30.44	97.88	43.42	95.47
3-4	18.97	96.15	22.55	105.83	30.26	109.67	43.15	106.95
4-5	18.82	107.18	22.41	116.19	30.06	121.67	42.86	118.60
5-6	18.70	116.39	22.26	126.32	29.88	132.06	42.55	130.91
6-7	18.59	124.55	22.12	137.13	29.67	144.78	42.23	144.36

*: Parameters evaluated by moment method($\tau s=0$)

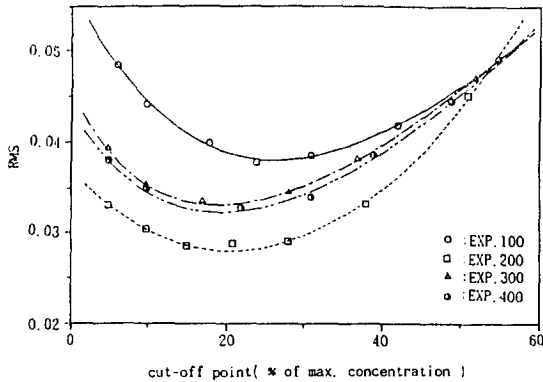


Fig. 2. Relative mean square error according to the cut-off point of the tail.

(18)식에 모델 파라미터 수치를 대입시켜 얻어 낸 가상 응답곡선과 실제 실험에서 얻은 실험 응답곡선 간의 상대 평균 제곱 오차(relative mean square error or RMS error)를 이용하여[10] 결정하였다.

$$RMS = \left\{ \frac{\sum [C_2(t_i) - C_2'(t_i)]^2}{N} \right\}^{1/2} / C_2(t)_{max} \quad (19)$$

여기서 N 은 실험점의 총수이고, $C_2(t)_{max}$ 은 실험 응답곡선의 최고농도이다. 각 실험에서 얻은 응답곡선 꼬리부분의 지수붕괴함수 적용지점을 서로 달리하면서 모델 파라미터를 구하고, 이 수치를 근거로 계산된 상대 평균 제곱 오차를 Fig. 2에 나타내었다. 이 때 RMS 오차는 제 2응답곡선에서 농도가 그 곡선 최고농도의 약 10% 이하로 떨어지는 지점까지의 데이터만 사용하였고 그 이후의 수치는 계산에서 제외하였다. 이는 예비 분석을 통하여 긴 꼬리부분의 데이터가 RSM 오차에는 약간 영향을 미치지만 최적 절단점이나, 최적 τs 구간의 결정에는 영향을 미치지 못함을 확인하였기 때문이었다.

Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 실험 응답곡선의 농도가 그 최고 농도의 약 20% 이하로 떨어지는 지점 이후를 지수 붕괴함수로 근사시켰을 경우에 결정된 모델 파라미터의 적합도가 가장 좋았고, 응답곡선의 절단점이 이러한 적정지점에서 벗어나는 정도가 심할수록 적합도는 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 절단점을 응답곡선의 보다 뒤 부분으로 택할 경우, 응답곡선의 뒤 부분으로 갈수록 큰 t 값 때문에 꼬리부분이 지나치게 가중되어 오차가 커지고, 응답곡선의 보다 앞쪽 부분부터 지수붕괴함수로 근사시켰을 경우에는 지수붕괴함수의 영향이 너무 지나치게 나타나기 때문에 오히려 오차가 확대된다고 사료된다.

Table 3. Fitness of hypothetical response curves using parameters evaluated by the weighted moment method with different ranges of τs

Range of τs	R M S			
	EXP.100	EXP.200	EXP.300	EXP.400
0*	0.10244	0.05986	0.06054	0.05646
1-2	0.06208	0.03644	0.03979	0.03606
2-3	0.04641	0.02743	0.03251	0.03126
3-4	0.04298	0.02743	0.03251	0.03273
4-5	0.04471	0.03238	0.03879	0.03986
5-6	0.04845	0.03995	0.04723	0.04807
6-7	0.05638	0.05510	0.06162	0.06423

*: Parameters evaluated by moment method($\tau s=0$)

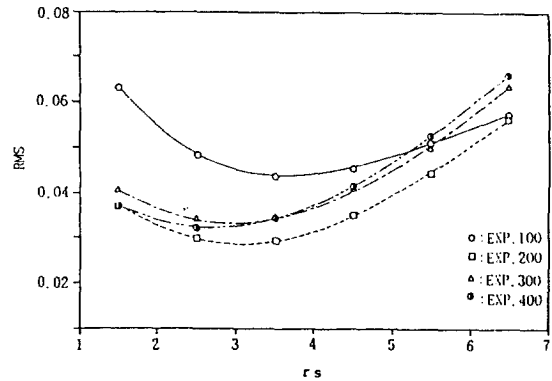


Fig. 3. Relative mean square error according to the range of τs .

4-6. 가중 모멘트 법에서 Laplace 매개변수 s 의 적정 범위

가중 모멘트 법으로 모델 파라미터를 구할 때 채택하는 Laplace 매개변수 s 의 범위를 세분하였을 때, Table 2에서 나타난 바와 같이 파라미터의 변동 폭이 상당히 크게 나타나므로, 서로 다른 범위의 s 값을 적용시켜 구한 모델 파라미터들의 적합도를 상대평균 제곱오차로 비교한 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서는 정상적인 모멘트 법($\tau s=0$)을 이용한 경우의 RMS 오차가 가중 모멘트 법을 이용한 경우보다 약 2배 정도 크게 나타남을 알 수 있었다. 이는 가중 모멘트 법의 경우 가중인자 $\exp(-st)$ 가 긴 꼬리부분의 지나친 분포비중을 제거해 주기 때문으로 사료되며, 이를 통해서 가중인자를 적용시켜 측방향 분산 모델을 해석할 경우 적합도가 보다 높은 모델 파라미터를 얻을 수 있음을 알았다.

또한 Fig. 3에서는 적용된 s 값의 범위가 증가함에 따라

Table 4. Model parameters evaluated by different methods

Experimental no.		100	200	300	400
Weighted-moment method	cut-off pt.	$c_{max} \times 0.24$	$c_{max} \times 0.18$	$c_{max} \times 0.17$	$c_{max} \times 0.22$
	τs	3-4	3-4	2-3	2-3
	τ	18.97	22.55	30.44	43.44
	P	96.15	105.83	97.88	94.81
	RMS error	0.0437	0.0292	0.0339	0.0324
Moment method	cut-off pt.	$c_{max}/3$	$c_{max}/3$	$c_{max}/3$	$c_{max}/3$
	τ	19.46	22.89	30.77	43.87
	P	47.02	65.10	66.56	63.31
	RMS error	0.0902	0.0568	0.0587	0.0552

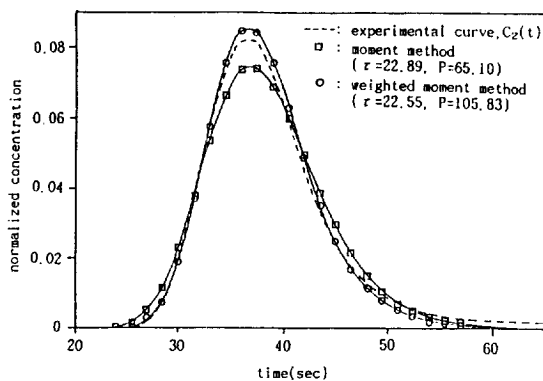


Fig. 4. Fitness of hypothetical response curves using parameters obtained by moment method and weighted moment method(EXP.200).

상대 평균 제곱 오차가 점차 줄어들다가 다시 늘어나는 현상이 나타났으며, τs 가 2-3, 혹은 3-4에 해당되는 Laplace 매개변수 s 값을 적용시켜 구한 모델 파라미터의 적합도가 가장 우수한 것으로 나타났다.

4-7. 모델 파라미터의 결정

본 연구에서 채택한 실험조건하에서 얻은 응답곡선으로부터 모멘트 법과 가중 모멘트 법으로 모델 파라미터를 결정하고, 합성적분을 이용하여 얻어진 가상 응답곡선을 실험 응답곡선과 비교하여 모델 파라미터의 적합도를 검증하였고, 적합도가 가장 좋은 모델 파라미터에 관한 데이터를 Table 4에 나타내었다. 또한 각 방법에서 가장 적합도가 우수한 모델 파라미터로부터 가상 응답곡선을 구하고, 이를 실험 응답곡선과 비교한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 때 모멘트 법에서는 실험 응답곡선에서 농도가 그 최고농도의 약 1/3이 되는 지점을 절단점으로 택하여 모델 파라미터를 구하였고[12], 가중 모멘트 법에서는 최고 농도의 약 1/5이 되는 지점을 절단점으로 택하였고, $2 \leq \tau s \leq 4$ 의 범위에 해당하는

s 값을 사용하여 모델 파라미터를 구하였다.

전체적으로 가중 모멘트 법으로 구한 모델 파라미터가 모멘트 법으로 구한 것보다 적합도가 훨씬 좋게 나타났다. 공간시간 τ 와 Peclet 수 P 는 모멘트 법으로 얻어진 값을 가중 모멘트 법으로 얻은 값과 비교해 볼 때, 공간시간은 약 1-3% 크게 나타났고 Peclet 수는 약 50-30% 작게 나타났다. 이와같이 실험에서 얻은 데이터는 똑같아도 축방향 분산 모델을 해석하는 방법에 따라 결정되는 모델 파라미터의 값은 크게 다르게 나타날 수 있음을 알 수 있었다.

5. 결 론

세라믹 구로 충전시킨 충전층 내를 흐르는 액상의 역 혼합 현상을 두 지점 응답방법(two-point method)에 의해 축방향 분산모델을 적용시켜 가중 모멘트 법으로 모델 파라미터를 결정하고, 이 값을 모멘트 법으로 산출한 모델 파라미터들과 비교 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 불완전한 임펄스 함수 형태로 입력시킨 추적자의 응답곡선을 충전층 후방 두 지점에서 얻고, 이들 응답곡선은 그 꼬리부분을 지수 붕괴함수로 근사시켜 해석하였다. 여러 가지 방법으로 얻어진 모델 파라미터 값을 사용한 합성적분을 이용하여 가상 응답곡선을 얻고 이를 실험 응답곡선과 비교하여 적합도를 검증한 결과, 가중 모멘트 법으로 결정된 모델 파라미터에 대한 RMS 오차가 모멘트 법의 경우 보다 약 1.5-2.0배 낮게 나타났다.

(2) 모멘트 법으로 얻은 모델 파라미터 값을 가중 모멘트 법으로 얻은 값과 비교해 볼 때, 공간 시간은 1-3% 길게 나타났고, Peclet 수는 30-50% 정도 작게 나타나 모멘트 법으로 구한 수치는 결과적으로 분산이 실제보다 1.5-2배 확대된 상태를 나타냈다.

(3) Laplace 매개변수 s 값을 일정한 범위 내의 값으로 취하고 가중 모멘트 법으로 모델 파라미터를 결정한

결과, 본 연구에서 사용한 실험조건하에서는 ts값이 2-4에 해당되는 s값을 사용하여 얻어낸 파라미터의 적합도가 가장 좋았다.

(4) 실험 응답곡선의 꼬리 부분을 지수붕괴함수로 근사시켜 응답곡선을 해석해 본 결과, 농도가 최고 농도의 20% 정도로 떨어진 지점부근을 절단점으로 취할 때 적합도가 가장 좋은 모델 파라미터를 구할 수 있었다.

사용기호

$c(t)$: concentration-time curve of tracer in the column [mol/cm³]

\bar{c} : Laplace transform of $c(t)$, $\int_0^\infty c(t)e^{-st}dt$

$C(t)$: normalized conc.-time curve, $c(t)/\int_0^\infty c(t)dt$, dimensionless

$C_i(t)$: normalized conc.-time curve at ith measuring point, dimensionless, $i=1, 2$

$C_2'(t)$: hypothetical normalized conc.-time curve at the second measuring point, dimensionless

$C_2(t)_{max}$: maximum normalized concentration of $C_2(t)$

$C_i(s)$: Laplace transform of $C_i(t)$, normalized conc.-time curve at ith measuring point, $i=1, 2$

D_a : axial dispersion coefficient [cm²/sec]

$F(s)$: transfer function evaluated experimentally, $C_2(s)/C_1(s)$

$G(t)$: inverse transform of $G(s)$

$G(s)$: transfer function of axial dispersion model

L : length of test section between 1st and 2nd measuring point [cm]

N : numbers of experimental data points

P : Peclet number(uL/D_a), dimensionless

RMS : relative mean square error between hypothetical response and experimental response curves compared with $C_2(t)_{max}$

s : parameter of Laplace transform(positive real number) [sec⁻¹]

t : time passed after tracer injection [sec]

t_0 : starting point of approximated $c(t)$ curve in the tail, cut-off point [sec]

\bar{t} : first moment of conc.-time distribution curve [sec⁻¹]

\bar{t}_i : first moment at ith measuring point [sec⁻¹], $i=1, 2$

u : axial mean interstitial velocity [cm/sec]

w : exponential decay factor of tail [sec⁻¹]

x : axial distance from tracer injection point [cm]

z : dimensionless distance [x/L]

σ^2 : second moment of conc.-time distribution $c(t)$ [sec²]

σ_i^2 : second moment at ith measuring point, $i=1, 2$

τ : space time [sec]

λ : variable of convolution integration

참고문헌

1. Levenspiel, O. and Smith, W. K.: *Chem. Eng. Sci.*, **6**, 227(1957).
2. Shah, Y. T., Stiegel, G. J. and Sharma, M. M.: *AIChE J.*, **24**, 367(1978).
3. Aris, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **9**, 266(1959).
4. Østergaard, K. and Michelsen, M. L.: *Can. J. Chem. Eng.*, **47**, 107(1969).
5. Anderssen, A. S. and White, E. T.: *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1015(1970).
6. Anderssen, A. S. and White, E. T.: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1203(1971).
7. Michelsen, M. L. and Østergaard, K.: *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 583(1970).
8. Sater, V. E. and Levenspiel, O.: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **5**, 86(1966).
9. Danckwerts, P. V.: *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 1(1953).
10. Lim, I. W.: Ph.D. Dissertation, Myong Ji University, 1986.
11. Hopkins, M. J., Sheppard, A. J. and Eisenklam, P.: *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 1131(1969).
12. Oh, S. C.: M.S. Thesis, Soong Sil University, 1988.
13. Mecklenburgh, J. C. and Hartland, S.: "The Theory of Backmixing", John Wiley & Sons, New York (1975).